

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 195 17 443 A 1

⑤1 Int. Cl.⁸:
H 01 M 8/02

②1 Aktenzeichen: 195 17 443.7
②2 Anmeldetag: 12. 5. 95
④3 Offenlegungstag: 14. 11. 96

DE 195 17 443 A 1

⑦1 Anmelder:
MTU Motoren- und Turbinen-Union Friedrichshafen
GmbH, 88045 Friedrichshafen, DE

⑦2 Erfinder:
Peterhans, Stefan, Dipl.-Ing., 83846 Bad Tölz, DE

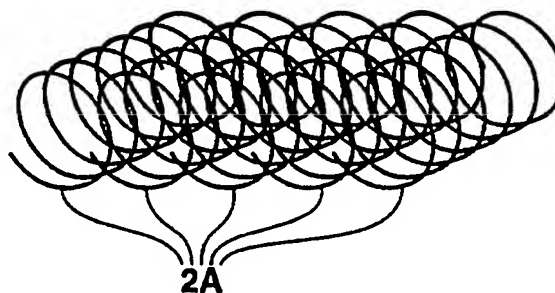
⑤6 Entgegenhaltungen:

DE	42 08 057 A1
DE	41 20 359 A1
EP	04 32 381 A1
EP	04 18 528 A1
EP	04 11 374 A

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Korrosionsbeständiger Stromkollektor und Verfahren zur Herstellung eines solchen

⑤7 Es wird ein korrosionsbeständiger Stromkollektor mit einem Trägermaterial aus Edelstahl und einer Korrosionsschutzbeschichtung aus Nickel sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen beschrieben, bei denen der Stromkollektor durch eine dreidimensionale Struktur (1A) aus nahtlos mit Nickel plattiertem Edelstahldraht gebildet ist. Der Stromkollektor ist hervorragend korrosionsbeständig in aufkohlender (reduzierender) Atmosphäre bei hohen Temperaturen, insbesondere im Anodenraum einer Schmelzkarbonatbrennstoffzelle.



DE 195 17 443 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen korrosionsbeständigen Stromkollektor mit einem Trägermaterial aus Edelstahl und einer Korrosionsschutzbeschichtung aus Nickel, sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen. Insbesondere betrifft die Erfindung einen derartigen korrosionsbeständigen Stromkollektor zur Verwendung in aufkohlender (reduzierender) Atmosphäre bei hohen Temperaturen, insbesondere für die Verwendung als Stromkollektor im Anodenraum einer Schmelzkarbonatbrennstoffzelle, sowie wiederum ein Verfahren zur Herstellung eines solchen.

Im Anodenraum einer Schmelzkarbonatbrennstoffzelle herrschen Bedingungen — aufkohlende Atmosphäre und niedriger Sauerstoffpartialdruck sowie Anwesenheit von Lithium- und Kaliumkarbonatschmelzen — welche zu einer raschen Korrosion von in den Schmelzkarbonatbrennstoffzellen enthaltenen Edelstahlkomponenten führen. Diese Korrosion wird wesentlich beschleunigt durch die hohen Temperaturen, die beim Betrieb von Schmelzkarbonatbrennstoffzellen herrschen. Die Ursache für diese Korrosion ist, daß die in der aufkohlenden Atmosphäre gebildeten Oxidschichten, im Gegensatz zu solchen, die in einer oxidierenden Atmosphäre gebildet werden, nicht dicht und stabil sind und deshalb den verwendeten hochlegierten Edelstahl nicht schützen. Die in aufkohlender Atmosphäre oft gewählte Verwendung von aluminiumhaltigen Stählen oder das Aluminieren der Stähle verbietet sich für die in Schmelzkarbonatbrennstoffzellen verwendeten stromführenden Teile, also insbesondere die Stromkollektoren im Anodenraum, wegen des sehr hohen elektrischen Widerstands der entstehenden Oxidschichten.

Ein weiteres Problem besteht in einem Kriechen der geschmolzenen Salze des Elektrolyten auf derartigen metallischen Bauteilen. Dieses Kriechen ist einer der Verlustmechanismen des Elektrolyten und wirkt begrenzend auf die Lebensdauer der Brennstoffzelle. Außerdem begünstigt das Kriechen die Kontamination eines für den Betrieb der Schmelzkarbonatbrennstoffzellen vorgesehenen Spaltgasreaktionskatalysators mit dem Elektrolyten und macht dadurch den Einsatz einer direkten internen Reformierung unmöglich, die energetisch gesehen als besonders vorteilhaft anzusehen ist.

Prinzipiell können sowohl die Korrosion als auch das Kriechen der geschmolzenen Elektrolytsalze auf den metallischen Bauteilen im Anodenraum von Schmelzkarbonatbrennstoffzellen durch eine Beschichtung der Edelstahlbleche mit Nickel verhindert werden. Denn Nickel ist in der im Anodenraum enthaltenen Atmosphäre inert und wird von der Schmelze nicht benetzt. Das Beschichten der Bauteile mit Nickel geschieht bei flachen Komponenten z. B. durch Plattieren und bei dreidimensionalen Teilen durch galvanisches Beschichten oder durch Aufbringen einer TiN-Ni-Schicht mittels Dünnschichttechnik. Dem bei dreidimensionalen Teilen angewandten Verfahren durch galvanisches Beschichten oder durch Beschichten mittels Dünnschichttechnik ist das Problem zu eigen, daß die Schichten nicht gleichmäßig aufgebracht werden können. Beide Techniken arbeiten gewissermaßen nach dem "in sight"-Verfahren, d. h. Flächen, die im rechten Winkel zur Beschichtungsrichtung oder in unterschiedlicher Entfernung liegen, erhalten unterschiedliche Schichtdicken. Soll auch an den Stellen mit der geringsten Wachstumsgeschwindigkeit der Beschichtung eine bestimmte vorgegebene

Mindestbeschichtungsstärke erreicht werden, so ergibt sich zwangsläufig an den Stellen mit größerer Wachstumsgeschwindigkeit der Beschichtung ein Mehrfaches der erforderlichen Mindestbeschichtungsstärke. Damit ist ein unnötiger Verbrauch an Nickel verbunden und das Beschichten somit unwirtschaftlich. Dies gilt insbesondere für die galvanische Vernickelung der Stromkollektoren, für welche schwefelarmes Sulfamatnickel erforderlich ist. Insbesondere bei größeren Bauteilen — größenordnungsmäßig beträgt die angestrebte Fläche für eine Brennstoffzelle etwa einen Quadratmeter — ist die Einhaltung enger Toleranzen bei in Aufbringen dicker galvanischer Nickelschichten sehr schwierig. Das Aufbringen der Beschichtungen mittels Dünnschichttechnik ist bei den erforderlichen Beschichtungsdicken von größer 0,5 µm bis 1,0 µm sehr teuer. Weiterhin besteht bei dem Aufbringen von Nickelschichten mittels Dünnschichttechnik das bisher noch nicht zufriedenstellend gelöste Problem, daß noch keine ausreichend feste Haftung von Ni auf TiN bewerkstelligt werden kann.

Den im Anodenraum von Schmelzkarbonatbrennstoffzellen verwendeten Stromkollektoren kommt neben der Vermittlung des elektrischen Kontakts auch noch die Aufgabe der Verteilung des Brenngases über der Anode zu. Dies wird erreicht durch dreidimensionale Strukturierung des Stromkollektors.

Somit werden an Stromkollektoren zur Verwendung in Brennstoffzellen, insbesondere in Schmelzkarbonatbrennstoffzellen die folgenden Anforderungen gestellt:

- Die Stromkollektoren müssen federnde, ballige elektrische Kontaktpunkte gegen die Elektrode und gegen die Bipolarplatte bilden;
- die Stromkollektoren müssen eine ausreichend hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen;
- die Stromkollektoren müssen gegen die Stahlschmelze des Elektrolyten beständig sein;
- die Stromkollektoren müssen eine polierte, porenfreie Nickeloberfläche zumindest auf der der Anode zugewandten Seite als Kriechbarriere aufweisen;
- die mechanische Standfestigkeit muß bei den in der Brennstoffzelle herrschenden Temperaturen von 650°C und dem dort vorliegenden Druck ausreichen; und
- die Stromkollektoren müssen zu niedrigen Kosten herstellbar sein.

Die Aufgabe der Erfindung ist es, einen korrosionsbeständigen Stromkollektor der genannten Art, insbesondere für Anwendungen in aufkohlender (reduzierender) Atmosphäre bei hohen Temperaturen und ein Verfahren zur Herstellung eines solchen anzugeben, bei denen mit einem geringen Bedarf an Nickel eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit erreicht wird.

Diese Aufgabe wird gemäß der vorliegenden Erfindung dadurch gelöst, daß der Stromkollektor durch eine dreidimensionale Struktur aus nahtlos mit Nickel plattiertem Edelstahldraht gebildet wird.

Ein Vorteil des erfindungsgemäß hergestellten Stromkollektors besteht darin, daß die mechanischen und elektrischen Eigenschaften durch die Wahl der Stärke und der Federeigenschaften des Edelstahldrahts sowie durch die Art seiner Verarbeitung in weiten Grenzen variiert und an die jeweiligen Anforderungen angepaßt werden können.

Im Folgenden werden Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand der Zeichnung erläutert.

Es zeigen:

Fig. 1 in vergrößertem Maßstab eine Ansicht einer Schnittfläche eines mit Nickel plattierten Edelstahldrahts, wie er bei der vorliegenden Erfindung verwendet wird;

Fig. 2a und 2b in der perspektivischen Ansicht und in der Seitenansicht schematisiert die dreidimensionale Struktur eines ersten Ausführungsbeispiels eines erfindungsgemäßen Stromkollektors;

Fig. 3 in der Draufsicht schematisiert die dreidimensionale Struktur eines zweiten Ausführungsbeispiels eines erfindungsgemäßen Stromkollektors;

Fig. 4a, 4b und 4c in der perspektivischen Ansicht schematisiert die dreidimensionalen Strukturen dreier Ausführungsbeispiele eines erfindungsgemäßen Stromkollektors.

Fig. 1 zeigt die um den Maßstab 260 : 1 vergrößerte Ansicht des Schnitts durch einen nickelplattierten Edelstahldraht 3, wie er bei der vorliegenden Erfindung zur Herstellung der dreidimensionalen Struktur des Stromkollektors verwendet wird. Der Edelstahldraht 3 umfaßt einen Kern aus Edelstahl 3A, der von einem Nickelmantel 3B umgeben ist. Der Durchmesser des Drahts beträgt zwischen 0,1 und 0,6 Millimeter, vorzugsweise zwischen 0,25 bis 0,35 Millimeter. Die obere Grenze von 0,6 Millimeter wurde aus ökonomischen Gründen gewählt, sie gilt jedoch keineswegs beschränkend, bei bestimmten Anwendungen kann auch ein noch größerer Drahtdurchmesser verwendet werden. Der Anteil des Nickels zur Menge des Stahls im Draht liegt zwischen 5 und 50%, vorzugsweise zwischen 15 und 35%. Bei geringerem Drahtdurchmesser nimmt der Anteil des Nickels gegenüber dem Stahl zu, während er bei größeren Drahtdurchmessern kleiner wird. Der Nickelmantel 3B umgibt den Kern 3A des Drahts nahtlos, wobei die Mindestdicke der Beschichtung an keiner Stelle unterschritten werden sollte. Dies ist durch das gewählte Plattierungsverfahren sicherzustellen.

Bei dem in Fig. 2a in perspektivischer Ansicht gezeigten ersten Ausführungsbeispiel der dreidimensionalen Struktur des Stromkollektors sind eine Anzahl von Spiralfedern 2A aneinandergereiht. Jede dieser Spiralfedern 2A ist aus dem nickelplattierten Edelstahldraht 3 gewunden. Die Seitenansicht der Struktur ist in Fig. 2b zu sehen.

Bei dem in Fig. 3 gezeigten zweiten Ausführungsbeispiel der dreidimensionalen Struktur des Stromkollektors sind eine Anzahl von Maschen 2B des nickelplattierten Edelstahldrahts 3 ineinander verschlungen.

Bei den in Fig. 4a, 4b und 4c gezeigten Ausführungsbeispielen der dreidimensionalen Struktur ist der nickelplattierte Edelstahldraht zu einem Drahtgeflecht verwoben und die dreidimensionale Struktur durch Plissieren bzw. Ausbilden von Falten hergestellt worden. Bei dem in Fig. 4a gezeigten dritten Ausführungsbeispiel ist das Drahtgeflecht so plissiert, daß die dreidimensionale Struktur 1C im Querschnitt rechteckförmig ist, wobei die erhabenen Bereiche der dreidimensionalen Struktur die gleiche Fläche aufweisen wie die versenkten Bereiche. Bei dem in Fig. 4b gezeigten vierten Ausführungsbeispiel der dreidimensionalen Struktur 1D ist das Drahtgeflecht ebenfalls im Querschnitt rechteckförmig plissiert, jedoch haben die erhabenen Bereiche eine größere Fläche als die versenkten Bereiche. Bei dem in Fig. 4c gezeigten fünften Ausführungsbeispiel der dreidimensionalen Struktur 1E schließlich ist das Drahtgeflecht so plissiert, daß sich ein dreieckförmiger Querschnitt ergibt. Durch die unterschiedliche Formgebung

des Drahtgeflechts können sehr unterschiedliche mechanische und elektrische Eigenschaften des Stromkollektors erreicht werden, nämlich unterschiedliche Kontaktflächen und Kontaktdrücke sowohl auf der Seite zur Elektrode hin wie auch auf der der Bipolarplatte der Brennstoffzelle zugewandten Seite.

Neben den gezeigten Ausführungsformen kann die dreidimensionale Struktur selbstverständlich auch in anderer Weise durch Verschlingen, Verweben und Ineinanderwinden des nickelplattierten Edelstahldrahts gebildet werden.

Durch die vorliegende Erfindung wird ein korrosionsbeständiger Stromkollektor geschaffen, der in aufkohlender (reduzierender) Atmosphäre bei hohen Temperaturen eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit aufweist und somit insbesondere für die Verwendung als Stromkollektor im Anodenraum von Schmelzkarbonatbrennstoffzellen geeignet ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines korrosionsbeständigen Stromkollektors mit einem Trägermaterial aus Edelstahl und einer Korrosionsschutzbeschichtung aus Nickel, dadurch gekennzeichnet, daß nahtlos mit Nickel plattierter Edelstahldraht (3) in eine dreidimensionale Struktur (1A; 1B; 1C; 1D; 1E) gebracht und der Stromkollektor durch die dreidimensionale Struktur gebildet wird.
2. Verfahren zur Herstellung eines korrosionsbeständigen Stromkollektors nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der nickelplattierte Edelstahldraht (3) zu Spiralfedern (2A) gewunden und die dreidimensionale Struktur (1A) durch Aneinanderreihen der Spiralfedern (2A) gebildet wird.
3. Verfahren zur Herstellung eines korrosionsbeständigen Stromkollektors nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die dreidimensionale Struktur (1B) durch Verschlingen von Maschen (2B) des nickelplattierten Edelstahldrahts (3) zu einem dreidimensionalen Gewebe gebildet wird.
4. Verfahren zur Herstellung eines korrosionsbeständigen Stromkollektors nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der nickelplattierte Edelstahldraht zu einem Drahtgeflecht verwoben und das Drahtgeflecht durch Plissieren in eine dreidimensionale Struktur (1C; 1D; 1E) gebracht wird.
5. Verfahren zur Herstellung eines korrosionsbeständigen Stromkollektors nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das plissierte Drahtgeflecht im Querschnitt rechteck-, dreieck- oder sägezahnförmig ist.
6. Verfahren zur Herstellung eines korrosionsbeständigen Stromkollektors nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchmesser des nickelplattierten Edelstahldrahts (3) 0,1 bis 0,6 Millimeter, vorzugsweise 0,25 bis 0,35 Millimeter beträgt.
7. Verfahren zur Herstellung eines korrosionsbeständigen Stromkollektors nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Nickels bezogen auf die Menge des Stahls 5 bis 50%, vorzugsweise 15 bis 35% beträgt.
8. Korrosionsbeständiger Stromkollektor mit einem Trägermaterial aus Edelstahl und einer Korrosionsschutzbeschichtung aus Nickel, dadurch gekennzeichnet, daß der Stromkollektor durch eine dreidimensionale Struktur (1A; 1B; 1C; 1D; 1E) aus

nahtlos mit Nickel plattiertem Edelstahldraht (3) gebildet ist.

9. Korrosionsbeständiger Stromkollektor nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die dreidimensionale Struktur (1A) durch aneinandergereihte Spiralfedern (2A) aus dem nickelplattierten Edelstahldraht (3) gebildet ist.

10. Korrosionsbeständiger Stromkollektor nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die dreidimensionale Struktur (1B) durch ein dreidimensionales Gewebe aus Maschen (2B) des nickelplattierten Edelstahldrahts (3) gebildet ist.

11. Korrosionsbeständiger Stromkollektor nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die dreidimensionale Struktur (1C; 1D; 1E) durch ein plisierendes Drahtgeflecht gebildet ist.

12. Korrosionsbeständiger Stromkollektor nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das plisierte Drahtgeflecht im Querschnitt rechteck-, dreieck- oder sägezahnförmig ist.

13. Korrosionsbeständiger Stromkollektor nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchmesser des nickelplattierten Drahts (3) 0,1 bis 0,6 Millimeter, vorzugsweise 0,25 bis 0,35 Millimeter beträgt.

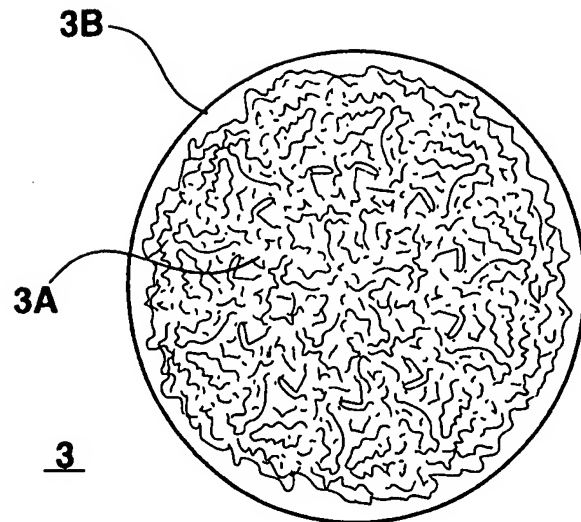
14. Korrosionsbeständiger Stromkollektor nach einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Nickels bezogen auf die Menge des Stahls 5 bis 50%, vorzugsweise 15 bis 35% beträgt.

15. Korrosionsbeständiger Stromkollektor nach einem der Ansprüche 8 bis 14, gekennzeichnet durch die Verwendung in aufkohlender (reduzierender) Atmosphäre bei hohen Temperaturen.

16. Korrosionsbeständiger Stromkollektor nach einem der Ansprüche 8 bis 15, gekennzeichnet durch die Verwendung als Stromkollektor im Anodenraum einer Schmelzkarbonatbrennstoffzelle.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

Fig. 1



M260:1

Fig. 2a

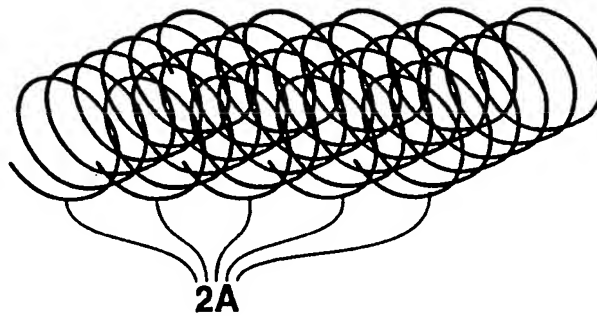


Fig. 2b



Fig. 3

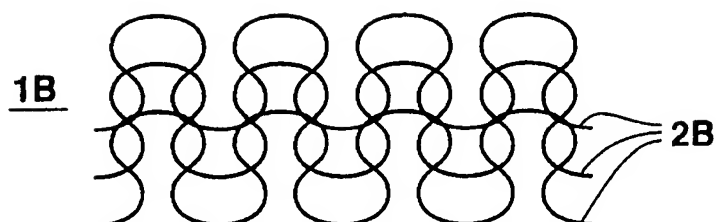


Fig. 4a

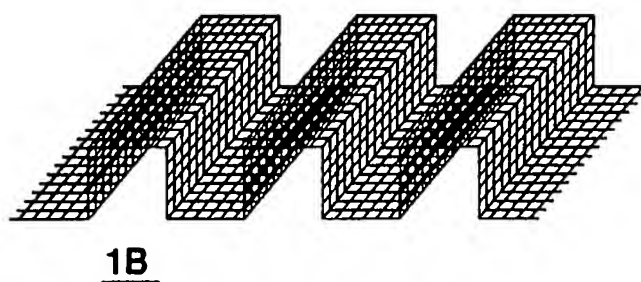


Fig. 4b

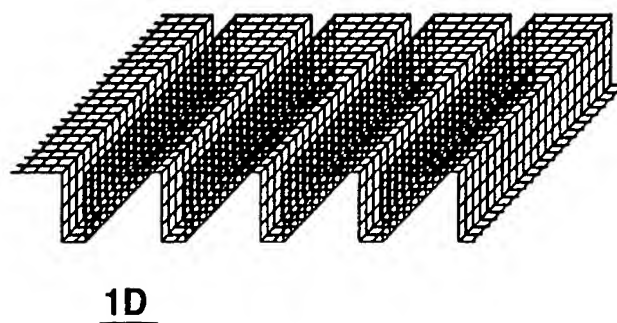


Fig. 4c

